

基于双配体金属有机骨架电化学传感食品包装中迁移的壬基酚

黄迪惠¹, 李梅¹, 陈锦阳^{2*}, 杨嘉宜¹, 代莉莉^{3*}, 叶瑞洪¹

(1. 福建技术师范学院, 福建省-印尼海洋食品联合研发中心, 福建福清 350300) (2. 福建师范大学环境与资源学院, 福建福州 350117) (3. 武汉大学科研公共服务条件平台, 湖北武汉 430072)

摘要: 该研究制备了一种基于铁基金属有机骨架负载于高导电石墨烯 (Fe-HHTP-HITP-HCG) 的电化学传感器测定痕量的壬基酚 (NP)。双配体金属有机骨架 (Fe-HHTP-HITP) 在高导电石墨烯 (HCG) 的空隙中生长而成 Fe-HHTP-HITP-HCG, 然后通过滴涂成膜的方式制成电化学传感器; 考察了缓冲液的种类、pH 值、配体比例、HCG 比例、累积电位、累积时间等实验条件; 采用循环伏安法 (CV)、场发射扫描电子显微镜 (SEM)、傅立叶红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 对电极的性能进行了评价。实验显示, Fe-HHTP-HITP-HCG 具有较高的电化学活性与催化活性, 有良好的响应作用。实验结果显示, 当涂层为 4 层时, NP 的检测浓度范围为 1.0×10^{-7} mol/L~ 1.0×10^{-4} mol/L, 检出限为 1.22×10^{-8} mol/L。该传感器应用于牛奶袋迁移出的 NP 时, 其加标回收率范围为 96.90%~102.00%。因此, 实验提出了一种利用金属有机骨架复合材料进行 NP 灵敏度检测的新策略。

关键词: 壬基酚; 双配体金属有机骨架; 高导电石墨烯; 循环伏安法; 电化学传感器

文章编号: 1673-9078(2023)03-323-330

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.3.0506

Electrochemical Sensing of Migrating Nonylphenols in Food Packaging Based on Double-ligand Metal-organic Frameworks

HUANG Dihui¹, LI Mei¹, CHEN Jingyang^{2*}, YANG Jiayi¹, DAI Lili^{3*}, YE Ruihong¹

(1. Fujian Polytechnic Normal University, Fujian Province - Indonesia Marine Food Joint Research and Development Center, Fuqing 350300, China) (2. College of Environmental and Resource Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China) (3. Wuhan University, Core Facility, Wuhan 430072, China)

Abstract: An electrochemical sensor based on Fe-based metal-organic framework supported on highly conductive graphene (Fe-HHTP-HITP-HCG) was prepared for the determination of trace nonylphenol (NP). Double-ligand metal-organic framework (Fe-HHTP-HITP) was grown in the empty spaces of highly conductive graphene (HCG) to form Fe-HHTP-HITP-HCG, and the electrochemical sensor was then made by drop-coating to form a film. The experimental conditions, namely the type of buffer, pH value, ligand ratio, HCG ratio, cumulative potential and cumulative time were investigated. The properties of the electrodes were evaluated through the use of cyclic voltammetry (CV), field emission scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The results of the experiments showed that Fe-HHTP-HITP-HCG had high electrochemical and catalytic activity and has good response. When the coating was four layers, the detection concentration of NP ranged from 1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-4} mol/L, and the limit of detection was 1.22×10^{-8} mol/L. When the sensor was applied to NP that migrated from the milk bag, the standard addition recovery rate ranged from 96.90%

引文格式:

黄迪惠,李梅,陈锦阳,等.基于双配体金属有机骨架电化学传感食品包装中迁移的壬基酚[J].现代食品科技,2023,39(3):323-330.

HUANG Dihui, LI Mei, CHEN Jingyang, et al. Electrochemical sensing of migrating nonylphenols in food packaging based on double-ligand metal-organic frameworks [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(3): 323-330.

收稿日期: 2022-04-24

基金项目: 福建省科技厅自然科学基金项目 (2020J01310); 福建省应用型学科建设项目 (10720102)

作者简介: 黄迪惠 (1983-), 男, 博士, 研究方向: 电化学传感器的研究与应用, E-mail: huangdihui@163.com

通讯作者: 陈锦阳 (1995-), 女, 博士在读, 研究方向: 电化学分析, E-mail: chenjen@163.com; 共同通讯作者: 代莉莉 (1993-), 女, 硕士, 实验师, 研究方向: 分析化学, E-mail: Lilydai@whu.edu.cn

to 102.00%. Based on these results, a new strategy for NP-sensitive detection using metal-organic framework composites is proposed.

Key words: NP; double-ligand metal-organic-based skeleton; high conductive graphene; cyclic voltammetry; electrochemical sensor

壬基酚 (NP), 是壬基酚聚氧乙烯醚 (NPE) 较为稳定的生物降解产物之一, 被称作“精子杀手”, 具有能干扰雄激素正常运行的能力^[1,2]。其广泛应用于乳化剂、洗涤剂、抗静电剂等生活用品中^[3], 并可通过食品包装材料析出危害人体健康。NP 具有强疏水性^[4], 易储存于脂肪组织中, 对细胞具有致畸和致突变的作用。因此, 检测痕量 NP 对食品安全具有重要意义。

目前已经开发了几种测定 NP 的分析技术, 包括高效液相色谱法 (HPLC)^[5,6]、气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[7]、固相微萃取检测法 (SPME)^[8,9]、生物学方法^[10]及电化学法^[11,12]等分离分析方法。其中, 电化学方法具有检出限低、选择性高、响应快等优点, 因此, 本实验提出了一种利用电化学法检测 NP 的简单方法。

金属有机骨架 (MOF) 是一种由金属元与有机配体连接而成的聚合物。其中三维的铁基 MOF 具有均匀的孔径、可调节的骨架和较大的比表面积^[13], 可吸附大量的 NP 分子^[14]。而有机配体六羟基三亚苯 (HHTP) 和六氨基三亚苯 (HITP) 含有大量含氧官能团, 具有丰富的电化学响应的活性位点^[15,16]。此双配体联用能够精确调节 Fe-HHTP-HITP 对 NP 的电化学选择性, 提高检测的灵敏度。高导电石墨烯 (HCG) 可在空间上彼此平行, 自由移动的 π 电子极大提高了石墨烯的导电性^[17-19]。本研究制备 Fe-HHTP-HITP-HCG 复合材料修饰玻碳电极, 协同两者的优势分析溶液中的 NP。所制备的复合材料结构具有良好的形态、丰富的活性位点和较大的电化学活性表面积, 并将其制备而成的电化学传感器应用于实际样品中 NP 的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Nova NanoSEM 230, FEI, 美国)、傅立叶红外光谱 (美国 Nicolet 380 型傅立叶红外光谱仪) 和 X 射线衍射 (Ultima IV 型日本理学 X 射线衍射仪) 进行材料表征。电化学分析在 CHI660E (上海辰华仪器公司) 的电化学工作站上进行。电化学测量在三电极系统的电池中进行, 其中, CHI104 ($d=3$ mm) 型玻碳电极、CHI115 型铂电极、CHI150 型饱和甘汞电极 (上海辰华仪器公司) 分别作为工作电极、对电极和参比电极。

1.2 主要试剂

NP、HCG、乙二胺、HHTP, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 四水合氯化亚铁、N,N-二甲基甲酰胺、铁氰化钾、氯化钾、十二水合磷酸氢二钠、二水合磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、柠檬酸、丙酮、硫酸钾、氯化镁、硝酸钠, 国药集团化学试剂有限公司; Nafion, D-521, 购自阿法埃莎 (中国) 化学有限公司; HITP 购自萨恩化学技术 (上海) 有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 试剂溶液的制备

用无水乙醇溶解 NP 获得 1×10^{-2} mol/L NP 标准溶液; 将十二水合磷酸氢二钠和二水合磷酸二氢钠溶解后用 pH 计调至 pH 值 7.0 (Na-PBS); 将十二水合磷酸氢二钠和柠檬酸溶解后用 pH 计调至 pH 值 7.0 (C-PBS); 将十二水合磷酸氢二钠和磷酸二氢钾溶解后用 pH 计调至 pH 值 7.0 (K-PBS); 分别溶解铁氰化钾和氯化钾, 获得 0.10 mol/L 氯化钾的 5.00 mmol/L 铁氰化钾溶液。

1.3.2 Fe-HHTP-HITP-HCG 修饰材料的制备

制备 2 管 A 溶液和 1 管 B 溶液。其中, A 溶液为: 称取 22.00 mg 四水合氯化亚铁, 移入 11.50 μ L 乙二胺和 5.00 mL 蒸馏水, 摇匀。B 溶液为: 称取 4.00 mg HHTP 和 4.00 mg HITP, 移入 5.00 mL 蒸馏水, 摇匀。

将 A 溶液和 B 溶液超声 20 min 后, 取其中 1 管 A 溶液和 B 溶液倒入玻璃瓶中摇匀, 静置反应 2 h。用移液枪吸掉上清液 4.50 mL 后加入另一管 A 溶液, 摇匀, 放入恒温水浴锅 65 $^{\circ}$ C 水浴反应 24 h。用原液、蒸馏水、蒸馏水三次洗涤离心 (400 \times 10 r/min, 15 min), 在沉淀物中移入 5.00 mL 丙酮, 密封后放 60 $^{\circ}$ C 烘箱反应 12 h。继续用原液、蒸馏水、丙酮洗涤离心 (400 \times 10 r/min, 15 min), 最后 60 $^{\circ}$ C 真空干燥 12 h, 获得 Fe-HHTP-HITP 复合材料。

称取 5.00 mg Fe-HHTP-HITP 和 5.00 mg HCG, 移入 30.00 mL 蒸馏水超声 30 min, 然后移入高压反应釜 120 $^{\circ}$ C 反应 12 h。用原液、蒸馏水、蒸馏水三次洗涤离心 (400 \times 10 r/min, 20 min), 最后放入真空干燥箱 60 $^{\circ}$ C 干燥 12 h, 获得 Fe-HHTP-HITP-HCG 复合材料, 如图 1 所示。

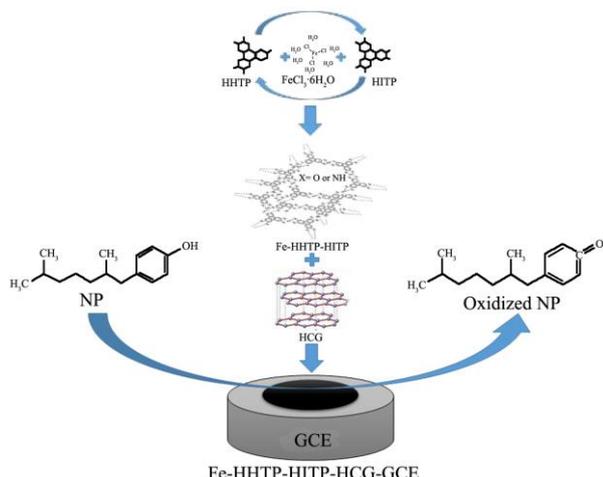


图 1 Fe-HHTP-HITP-HCG 的合成及 NP 检测示意图

Fig.1 Schematic representation of the synthesis of Fe-HHTP-HITP-HCG and the detection of NP

1.4 修饰电极的制备

分别用 0.30 和 0.05 μm 的氧化铝粉对玻碳电极 (GCE) 进行抛光打磨, 通过 CV 法检测电极电位差, 当电位差在 90 mV 以下时即可使用。在玻碳电极表面滴涂 6 μL 的 Fe-HHTP-HITP-HCG 复合材料以构建修饰电极。

1.5 NP 的电化学行为

电化学测定在三电极系统的电化学电解池中进行。在室温下, 将不同量的 NP 溶解到 0.20 mol/L Na-PBS 缓冲液 (pH 值 7.0) 中, 利用 CV 法, 以 0.2~0.8 V 的扫描范围、100 mV/s 的扫描速度、2 s 的静置时间进行电化学检测。

1.6 实际样品的制备

在当地商城购买罐装牛奶和袋装牛奶, 倒出牛奶后加入 Na-PBS 缓冲液 (pH 值 6.5) 作为模拟物, 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴加热 10 d 后取出备用; 向垃圾站购买地表水, 抽滤后分别溶解磷酸氢二钠和磷酸二氢钠, 用 pH 计调至 pH 值 6.5 备用。根据国家相关标准, 对实际样采用加标法制备待测迁移液, 检测后计算回收率和相对标准偏差。

1.7 数据统计分析

所有电化学检测数据均采用电化学工作站测试得到。原图经电化学工作站导出得到文本格式文件, 再输入至 Origin 软件绘图。检测 NP 的氧化峰电流和峰电位由电化学工作站产生, 记录至 Excel 文件计算后导入 Origin 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 Fe-HHTP-HITP-HCG 的表征

用扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料进行结构表征, 如图 2A 所示。Fe-HHTP 具有棒状结构, Fe-HITP 具有球状形貌。可以看出, Fe-HHTP-HITP 材料具有规则的结构, 在与 HCG 形成复合材料后, 相互缠绕成致密的修饰层, 具有很大的比表面积, 可以均匀地分布在电极上, 提供较多的反应活性位点。

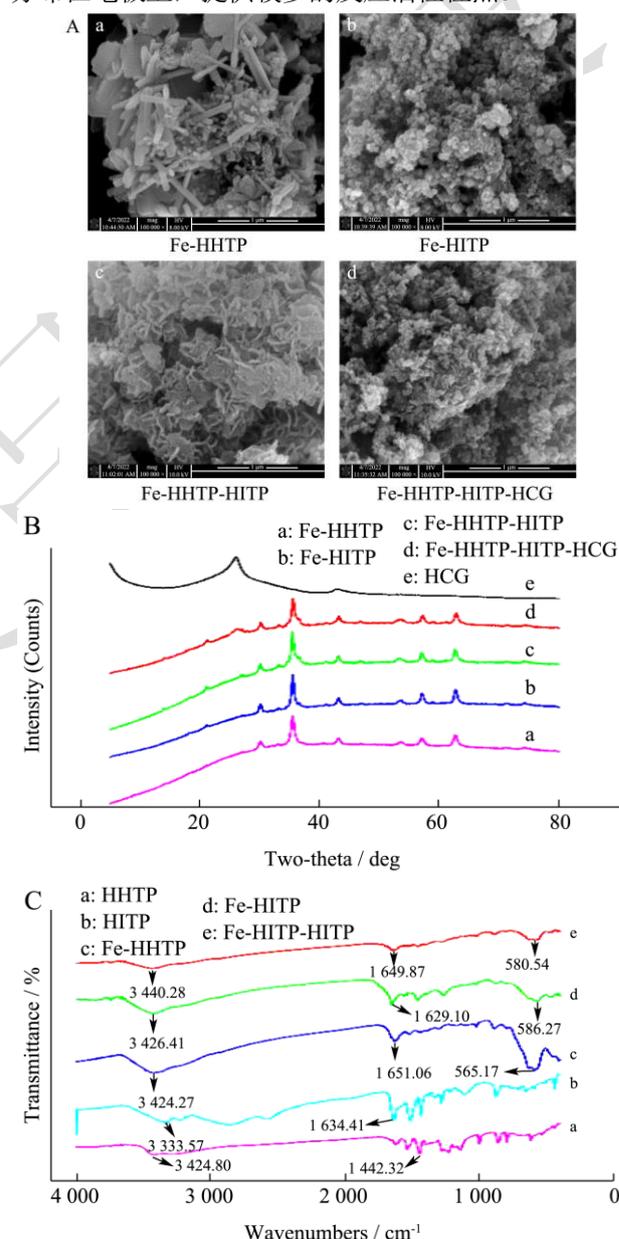


图 2 (A) 扫描电子显微镜; (B) 傅立叶红外谱图; (C) XRD 谱图

Fig.2 (A) SEM; (B) FT-IR; (C) XRD

用傅立叶红外光谱 (FT-IR) 分析修饰材料的官能团信息, 如图 2B 所示。a 曲线上的 3 424.80, 1 442.32 cm^{-1}

附近的峰分别为 HHTP 上 O-H 的伸缩振动和 C=C 的拉伸运动。HITP 在 3 333.57、1 634.41 cm^{-1} 处的特征峰，分别为苯环上的 N-H 和 C=C 伸缩振动^[20]，曲线 e 包含 Fe-HHTP，Fe-HITP 的特征峰，说明在组合成新材料后，功能基团成功固载到 Fe-HHTP-HITP 上，使其具有新的性质。

用 X 射线衍射(XRD)对材料进行晶态结构表征，图谱如 2C 所示。Fe-HHTP、Fe-HITP 和 HCG 的特征峰可以在 Fe-HHTP-HITP-HCG 的谱图中找到，说明组合的材料结合了三者的功能特性。

2.2 修饰材料的可行性分析

用 CV 法进行电极表征。图 3 显示，用 Fe-HHTP-HITP-HCG 材料修饰过的玻碳电极测量 Na-PBS 的缓冲液(曲线 a)，然后在 1×10^{-4} mol/L 的 NP 子液中分别测定 GCE、Fe-HHTP-HITP-GCE、Fe-HITP-GCE、Fe-HHTP-GCE、Fe-HHTP-HITP-HCG-GCE 的循环伏安图。由于用 Fe-HHTP-HITP-HCG-GCE 测量空白未出峰，说明该峰是属于 NP 的峰。在无修饰材料时峰电流很低，滴涂了修饰材料后，电信号明显放大，说明复合材料可以促进 NP 的氧化反应过程。Fe-HHTP-HITP-HCG 的氧化还原峰电流最大，说明其具有优良的检测性能。修饰电极与未修饰过的玻碳电极在反向扫描时没有出现相应的还原峰，说明其对 NP 的响应都属于完全不可逆的电化学反应。

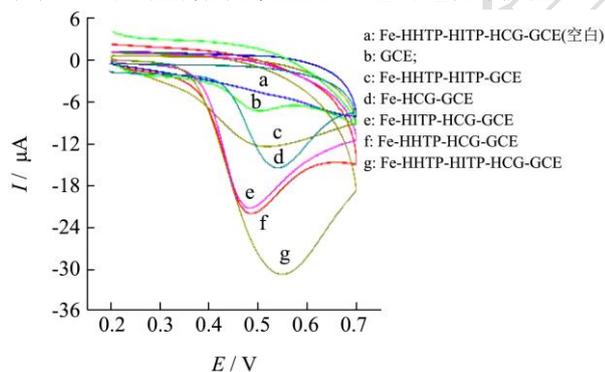


图 3 NP 在不同电极上的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of NP as determined at different electrodes

2.3 材料比例优化

在不改变其他条件的情况下，通过调节 HHTP:HITP 的比例，制备不同的 Fe-HHTP-HITP-HCG 材料进行电化学检测，检测结果如图 4a 所示。随着双配体 HHTP:HITP 的比例由 0:8 增至 8:0，玻碳电极的氧化峰电流先增大后减小，在 HHTP:HITP=2:6 时达到最大值。

在双配体 HHTP:HITP=2:6 的条件下，改变双配体 Fe-HHTP-HITP 与 HCG 的比例，检测其氧化峰电流。由图 4b 可以看出，当 Fe-HHTP-HITP:HCG 的比例从 0:10 增大到 10:0 时，氧化峰电流先增加后降低，在 5:5 时达到最大值。故选择双配体 HHTP:HITP=2:6，Fe-HHTP-HITP:HCG=5:5 的比例往下进行实验。

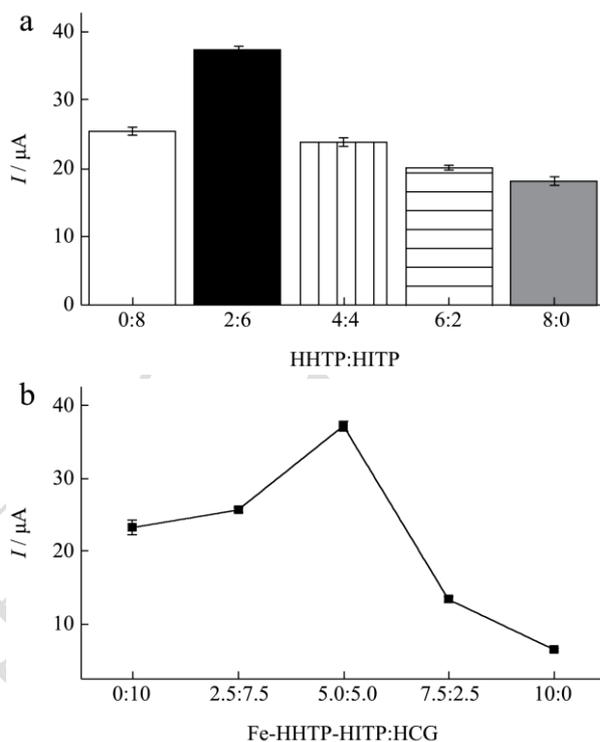


图 4 (a) 不同 HHTP:HITP 的比例对峰电流的影响; (b) 不同石墨烯比例对峰电流的影响

Fig.4 (a) Effect of the ratio of different HHTP: HITP on the peak current; (b) Effect of different graphene ratios on the peak current

2.4 涂层的优化

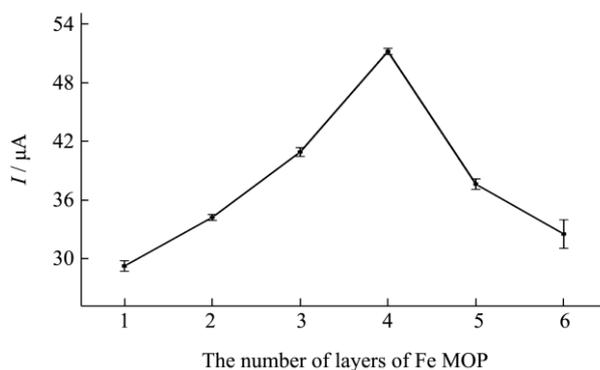


图 5 不同的涂层数对氧化峰电流的影响

Fig.5 Effect of different coating numbers on the oxidation peak current

材料涂层会影响 NP 的吸附控制过程，实验通过控制材料的滴涂层数来考察修饰量对传感器性能的影响。

响。实验以 6 μL 为单位，每滴涂一层，需烘干 30 min 后再继续滴涂。由图 5 所示，在 1~6 层时，峰电流先增加后减小，在 4 层时达到最大值，这是因为过多的滴涂量会阻碍电极表面的电子传递，因此选择 4 层继续实验。

2.5 缓冲液 pH 值的优化

缓冲液的 pH 值对 NP 的电化学性质会产生很大的影响，因此进一步探究 Na-PBS 缓冲液不同的 pH 值和 NP 响应电流之间的关系。实验采用 CV 法对修饰了 4 层 Fe-HHTP-HITP-HCG 材料的电极进行电化学检测，结果如 6a 所示。同时，实验进一步探究了不同 pH 值对 NP 氧化峰电流和电位的影响，结果见图 6b。随着 pH 的增大，氧化峰电流先增大，在 pH 值 6.50 时达到最大值，然后减小。所以，选择 pH 值 6.50 的 Na-PBS 缓冲液进行下一步实验。此外，氧化峰电位与 pH 值呈线性相关，其标准曲线方程为： $E = -0.076 \text{ pH} + 1.080$ ，线性相关系数 $R^2 = 0.9952$ 。同时，随着 pH 值的增加，峰电位向负方向移动，这是因为相同质子和电子参与了 NP 的氧化过程^[21]。

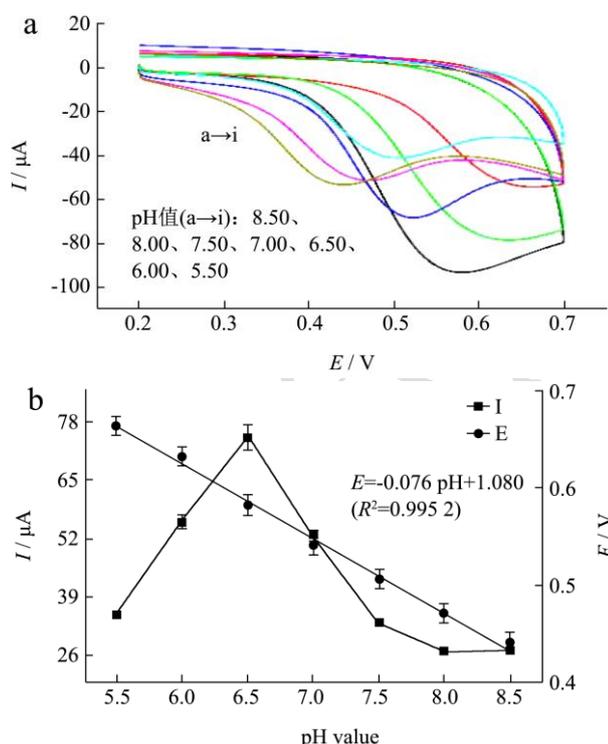


图 6 (a) 不同 pH 值下 0.20 mol/L PBS 中存在 1×10^{-4} mol/L NP 的循环伏安图；(b) 不同 pH 值与 NP 氧化峰电流和电位之间的关系

Fig.6 (a) A cyclic voltammogram of 1×10^{-4} mol/L NP in 0.20 mol/L Na-PBS at different pH values; (b) The relation between the different pH values and the NP oxidation peak current and potential

2.6 累积电位和累积时间的影响

累积过程对电极表面的 NP 吸附量会产生一定的影响，故实验探究了累积电位和累积时间与 NP 氧化电流之间的关系。从图 7a 可以看出，随着累积电位从 -0.20 V 增加至 0.30 V，氧化峰电流先增大，在 0.00 V 时达到最大值，然后减小。将累积电位设置为 0.00 V，改变累积时间，依次进行 6 组实验。图 7b 显示，随着累积时间从 0 s 增大至 160 s，氧化峰电流逐渐增加，在 75 s 时达到最大值。因此，实验最终选择 0.00 V 为最佳累积电位，75 s 为最佳累积时间。

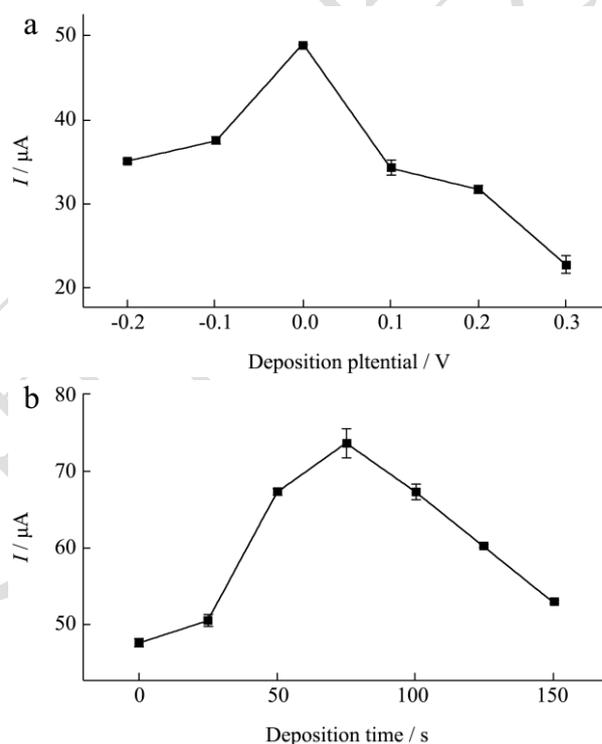


图 7 (a) 累积电位对 NP 峰电流的影响；(b) 累积时间对 NP 峰电流的影响

Fig.7 (a) Effect of the deposition potential on the NP peak current; (b) Effect of the deposition time on the NP peak current

2.7 标准曲线的绘制

在优化的实验条件下检测不同浓度的 NP 溶液 (1.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-6} 、 5.0×10^{-6} 、 7.5×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 2.5×10^{-5} 、 5.0×10^{-5} 、 7.5×10^{-5} 、 1.0×10^{-4} mol/L)，结果如图 8a 所示，随着浓度的增加，NP 的峰电流逐渐增强。图 8b 显示了相对应的 NP 摩尔浓度与峰电流的关系。可以发现，氧化峰电流与 NP 浓度呈良好的线性相关，线性回归方程为： $I = 0.4762c + 8.9520$ ，线性相关系数 $R^2 = 0.9994$ 。计算得出最低检出限 (3 S/N) 为 1.22×10^{-8} mol/L。如表 1 所示，相较于其他电化学检

测 NP 所使用的修饰材料, Fe-HHTP-HITP-HCG 具有

卓越的检出限和较宽的线性范围。

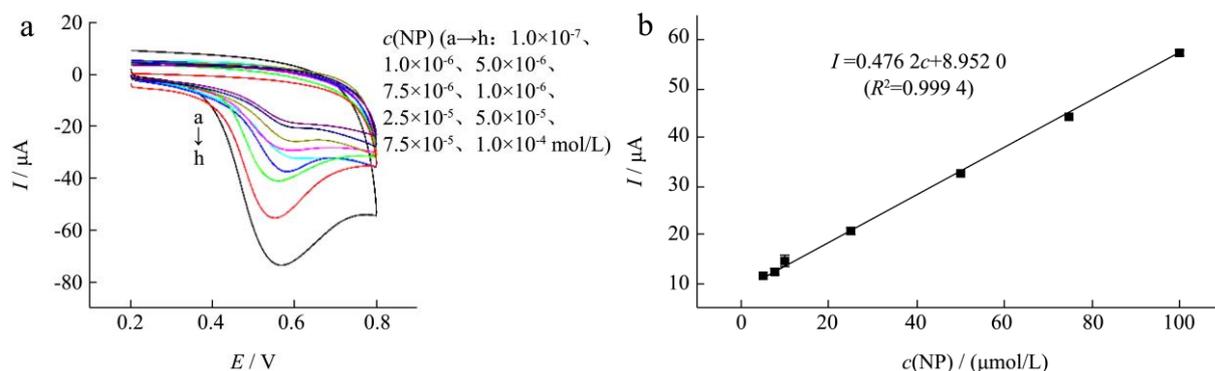


图 8 (a) 不同浓度的 NP 的循环伏安图; (b) 峰电流与 NP 浓度之间的关系

Fig.8 (a) Circulating voltammograms of different concentrations of NP; (b) Relationship between the peak current and the NP concentration

表 1 Fe-HHTP-HITP-HCG 与其他修饰电极测定 NP 的性能对比表

Table 1 Comparison table of the performance of Fe-HHTP-HITP-HCG with other modified electrodes

修饰材料	线性范围/(mol/L)	检出限/(mol/L)	参考文献
MIP-Cs-AuNPs/TiO ₂ /Au	$9.5 \times 10^{-7} \sim 4.8 \times 10^{-4}$	3.2×10^{-7}	[22]
MIP-MWCNTs-NP-GCE	$2.0 \times 10^{-7} \sim 3.6 \times 10^{-4}$	6.0×10^{-8}	[23]
DHP-MWCNTs-GCE	$2.0 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-5}$	6.0×10^{-7}	[18]
GNP-CNT/GCE	$3.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-5}$	1.5×10^{-8}	[24]
b-CD/rGO/GCE	$7.2 \times 10^{-6} \sim 7.2 \times 10^{-5}$	3.6×10^{-7}	[25]
Fe-HHTP-HITP-HCG	$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	1.2×10^{-8}	本文

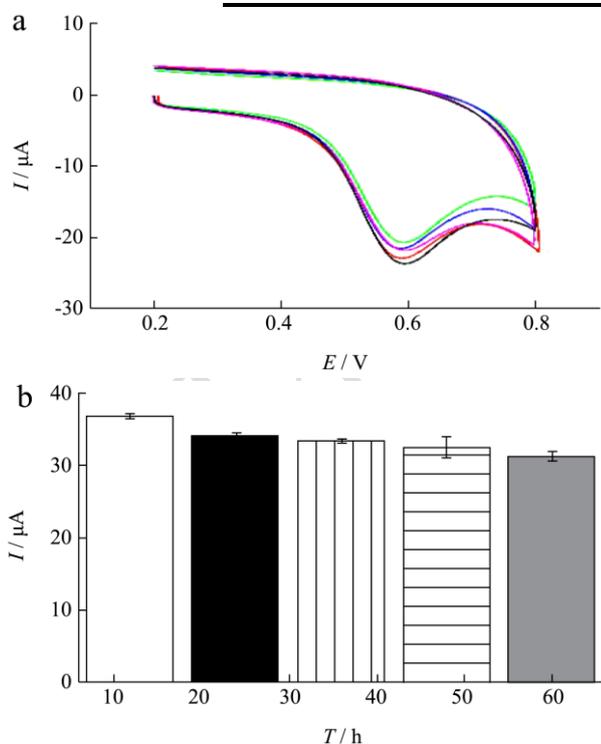


图 9 (a) 相同电极多次测量的循环伏安图; (b) 储存时间与峰电流之间的关系

Fig.9 (a) CV graphs of multiple measurements of the same electrode; (b) The relation between the resting time and the peak current

2.8 重现性和稳定性

在上述所确定的最优条件下, 取 1 支修饰电极对浓度为 1×10^{-4} mol/L 的 NP 缓冲液分别进行重复检测, 结果如图 9a 所示。峰形基本没有发生变化, 氧化峰电流轻微下降。取 5 支修饰电极重复以上步骤, 得到相对标准偏差 $RSD=2.0\%$, 小于 5.0% , 说明该复合材料修饰的电极重现性良好。

为进一步探究电极的稳定性, 设置 5 根电极为一组, 一共做 5 组, 分别放置 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 d, 对浓度为 1×10^{-4} mol/L 的 NP 缓冲液分别进行检测, 每个时间做 5 个平行实验, 结果如图 9b 所示。5 组平均的相对标准偏差 RSD 在 2.3% 范围内, 检测 NP 仍保持 85.11% 的电流响应, 表明该复合材料修饰的电极稳定性良好。

2.9 抗干扰性

其他物质往往会干扰检测过程^[26]。实验研究了滴涂 Fe-HHTP-HITP-HCG 复合材料的玻碳电极对 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NO_3^- 常见离子及 BPA、BPS、POP 三种 NP 类似物的抗干扰性 ($c=1 \times 10^{-2}$ mol/L), 结果见表 2。干扰物质的 RSD 均小于 5% ($n=5$), 体现了 Fe-HHTP-HITP-HCG 在 NP 检测中的良好性能。

表 2 共存干扰离子对 NP 检测的影响

Table 2 Effect of coexisting interfering ions on NP detection

干扰离子	干扰离子最大浓度/(mol/L)	相对标准偏差/%
K ⁺	1×10 ⁻²	1.14
SO ₄ ²⁻	1×10 ⁻²	1.14
Mg ²⁺	1×10 ⁻²	0.85
Cl ⁻	1×10 ⁻²	0.85
Na ⁺	1×10 ⁻²	0.98
NO ₃ ⁻	1×10 ⁻²	0.98
BPA	1×10 ⁻²	0.57
BPS	1×10 ⁻²	0.53
POP	1×10 ⁻²	0.62

2.10 样品的加标检测

为了研究传感器的应用性能,用 CV 法测定从超

表 4 实际样对 NP 的响应

Table 4 Response of the actual sample to NP

样品种类	NP 加标样量/(μmol/L)	NP 检出量/(μmol/L)	回收率/%	RSD/%
罐装牛奶	10.00	10.31	103.10	2.30
	50.00	50.50	101.00	2.80
	100.00	103.90	103.90	1.20
袋装牛奶	10.00	9.89	98.90	1.60
	50.00	50.98	102.00	1.50
	100.00	96.91	96.91	1.30

3 结论

本研究采用简单的水热法得到了 Fe-HHTP-HITP-HCG 复合材料,将其修饰在玻碳电极制备而成的电化学传感器展现出检测 NP 的潜力。实验发现,当 HHTP:HITP=2:6, Fe-HHTP-HITP:HCG=5:5, 涂层为 4 层,使用 Na-PBS 缓冲液, pH=6.50, 累积电位为 0.00 V, 累积时间为 75 s 时, NP 的氧化峰电流具有最大值。同时,氧化峰电流与 NP 浓度展现出良好的线性关系: $I=0.476 2c+8.952 0 (R^2=0.99)$, 检出限为 1.22×10^{-8} mol/L, 相较于其他电化学检测 NP 所使用的修饰材料, Fe-HHTP-HITP-HCG 具有卓越的检出限和较宽的线性范围。所制备的电化学传感器稳定性和重现性良好。在检测其他物质对 NP 测定的干扰时,发现 K⁺、SO₄²⁻、Mg²⁺、Cl⁻、Na⁺、NO₃⁻ 离子和 BPA、BPS、POP 对检测干扰较小。在食品包装中迁移的壬基酚检测中,采用 Fe-HHTP-HITP-HCG 纳米复合材料可以显著提高 NP 的电化学响应。实验显示出较好的回收率,同时,该电化学检测方法成本低,检测速度快,灵敏度高,对食品安全检测的意义重大。

市购买的罐装牛奶和袋装牛奶包装中的 NP 含量,直接测量的结果为 0,说明包装符合标准。为了与食品检测对比,同时测定地表水,检测数据如表 3 所示,5 个地表水样品中有 3 个样品检出壬基酚。为了进一步验证传感器的可行性,对罐装牛奶和袋装牛奶采用加标法检测,结果如表 4 所示。其中,罐装牛奶回收率为 101.00%~103.90%,袋装牛奶回收率为 96.90%~102.00%。

表 3 样品中的 NP 含量 (μmol/L)

Table 3 The NP content in the sample

样品	1	2	3	4	5
袋装牛奶	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
罐装牛奶	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
地表水	0.00	2.22	1.89	0.00	0.54

参考文献

- [1] Iman S, Mohammad R K, Milad E, et al. Disruptive effects of nonylphenol on reproductive hormones, antioxidant enzymes, and histology of liver, kidney and gonads in Caspian trout smolts [J]. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C, 2020, 232: 108756.
- [2] Noorimotlagh Z, Mirzaee S A, Martinez S S, et al. Environmental exposure to nonylphenol and cancer progression risk - A systematic review [J]. Environmental Research, 2020, 184: 109263.
- [3] Lotfi M, Hasanpour A H, Moghadamnia A A, et al. The investigation into neurotoxicity mechanisms of nonylphenol: a narrative review [J]. Current Neuropharmacology, 2021, 19(8): 1345-1353.
- [4] GUAN Shuhui, ZHAO Kunfeng, TONG Qin, et al. A review of photocatalytic materials application on nonylphenol degradation [J]. Environmental Challenges, 2021, 4: 100172.
- [5] WANG Hao, SHAO Mingyuan, JIA Jingyi, et al. Simultaneous determination of perfluoric acid, perfluorooctane sulfonic acid, bisphenol A, nonylphenol in

- infant milk powder by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1279-1283.
- [6] HAO Zhiming, XIAO Yanping, JIANG Lanlan, et al. Simultaneous determination of bisphenol A, bisphenol F, 4-nonylphenol, 4-n-nonylphenol, and octylphenol in grease-rich food by carb/PSA solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(2): 589-597.
- [7] Gong Shengxiang, Wang Xia, Li Lei, et al. Enrichment and determination of octylphenol and nonylphenol in environmental water samples by solid-phase microextraction with carboxylated carbon nano-spheres coating prior to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(29): 8673-8679.
- [8] CAI Chenggang, YING Yibin, WU Pinggu, et al. Survey of octylphenol, nonylphenol, and bisphenol A in infant milk powders by solid-phase extraction combined GC/MS method [J]. Journal of Food Quality, 2018, 5: 1-8.
- [9] Vargas-Berrones K, de Le ón-Mart ínez L D, Bernal-J ácome L, et al. Rapid analysis of 4-nonylphenol by solid phase microextraction in water samples [J]. Talanta, 2020, 209: 120546.
- [10] LOU Liping, HUANG Qian, LOU Yiling, et al. Adsorption and degradation in the removal of nonylphenol from water by cells immobilized on biochar [J]. Chemosphere, 2019, 228: 676-684.
- [11] 曹宏梅,薛梦蝶,刘荣兰,等.XC-72/GCE 修饰电极测定芹菜总黄酮的含量[J].现代食品科技,2018,34(6):224-229.
- [12] 刘占.原位生长-Co(OH)₂ 纳米片修饰电极快速检测亚硝酸盐[J].现代食品科技,2020,36(9):309-313.
- [13] 张军.基于铁基 MOF 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究[D].北京:北京化工大学,2021.
- [14] SUN Lei, Hendon C H, Park S S, et al. Is iron unique in promoting electrical conductivity in MOFs? [J]. Chemical Science, 2017, 8(6): 4450-4457.
- [15] YAO Mingshui, ZHENG Jiajia, WU Aiqian, et al. A dual-ligand porous coordination polymer chemiresistor with modulated conductivity and porosity [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(1): 172-176.
- [16] ZHAO Weiwei, CHEN Tiantian, WANG Weikang, et al. Conductive Ni₃(HITP)₂ MOFs thin films for flexible transparent supercapacitors with high rate capability [J]. Science Bulletin, 2020, 65(21): 1803-1811.
- [17] Kornilov D Y, Gubin S P. Graphene oxide: structure, properties, synthesis, and reduction (a review) [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 65(13): 1965-1976.
- [18] FENG Xiaodong, HU Min, ZHOU Jun, et al. Calculation and study of graphene conductivity based on terahertz spectroscopy [J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2017, 38(7): 874-884.
- [19] Hla Saw Wai. Graphene: Conductivity measurements pick up [J]. Nature nanotechnology, 2012, 7(11): 693-694.
- [20] 李晓霞,朴金花,梁振兴.氮掺杂石墨烯基酶修饰电极测定对苯二酚[J].现代食品科技,2019,35(7):224-230.
- [21] 王智慧.电化学传感器应用于环境雌激素-壬基酚检测的研究[D].武汉:华中科技大学,2012.
- [22] HUANG Jiadong, ZHANG Xiuming, Liu Su, et al. Development of molecularly imprinted electrochemical sensor with titanium oxide and gold nanomaterials enhanced technique for determination of 4-nonylphenol [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 152(2): 292-298.
- [23] ZHANG Jin, NIU Yanhui, LI Shijie, et al. A molecularly imprinted electrochemical sensor based on sol-gel technology and multiwalled carbon nanotubes-Nafion functional layer for determination of 2-nonylphenol in environmental samples [J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2014, 193(C): 844-850.
- [24] 张世钢,张占恩,张丽君.掺杂还原制备金纳米粒子/碳纳米管修饰电极伏安法测定对壬基酚[J].科学技术与工程,2013, 8:2170-2173.
- [25] LIU Zhaona, MA Xuemei, ZHANG Huacheng, et al. Simultaneous determination of nitrophenol isomers based on β -cyclodextrin functionalized reduced graphene oxide [J]. Electroanalysis, 2012, 24(5): 1178-1185.
- [26] 薛菲.复合膜修饰电极检测环境激素壬基酚[D].成都:成都理工大学,2016.